

No title available.

Patent Number: DE19623050
Publication date: 1997-12-11
Inventor(s): STOEVE GUDRUN (DE); KRABBES GERNOT PROF DR (DE); SCHAEZTLE PETER DR (DE)
Applicant(s):: DRESDEN EV INST FESTKOERPER (DE)
Requested Patent: ☐ DE19623050
Application Number: DE19961023050 19960610
Priority Number(s): DE19961023050 19960610
IPC Classification: C04B35/45 ; C04B35/50 ; H01L39/12 ; C04B101/00
EC Classification: C04B35/45D, H01L39/24J
Equivalents: ☐ FR2749580, ☐ GB2314076

Abstract

A starting powder of the formula $SE_u M_v Cu W O_x$, where SE = Y, Nd, Sm, La, Dy, Er or Gd, or a mixture of two or more of these elements M = Ba, Sr or Ca, or a mixture of two or more of these elements $u = 0.8$ to 2 $v = 1$ to 2 $w = 3$ to 4 and $x = 1.5$ $u + v + (0.5 \dots 1.5)w$, is mixed with a specific platinum-containing compound of the formula $SE_k Pt_l M_m Cu_n O_x$, where $k = 0$ to 2 $l = 1$ to 2 $m = 2$ to 4 $n = 1$ to 2 and $x = 1.5$ $k + m + (n + 1)z$, where ($z = 0.5 \dots 2$), in a mole fraction of 0.2 to 7 mol % and solid materials in the form of, for example, blocks, moulded bodies, strips are produced from this mixture by comminution and compression, as well as heat treatment, which may include a melt-texturing process without a crucible. These solid materials may be used as superconductors in power, drive and transport engineering. The specific platinum-containing compound is claimed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 196 23 050 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/45
C 04 B 35/50
H 01 L 39/12
// C04B 101:00

⑳ Aktenzeichen: 196 23 050.0
㉑ Anmeldetag: 10. 6. 96
㉒ Offenlegungstag: 11. 12. 97

DE 196 23 050 A 1

⑦① Anmelder:

Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Dresden e.V., 01069 Dresden, DE

⑦② Erfinder:

Schätzle, Peter, Dr., 01099 Dresden, DE; Krabbes,
Gernot, Prof. Dr., 01809 Heidenau, DE; Stöver,
Gudrun, 01239 Dresden, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

Applied Physics Letters, 64 (1), 3. January 1994,
103-105;
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.33, Part 1,
No.2, February 1994, pp.999-1003;
Physica C 244 (1995) 145-152;
Physica C 222 (1994) 177-183;
Cryogenics, 1993, Vol.33, No.1, 65-69;
Journal of Materials Science Letters, 11 (1992),
831-834;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung hochtemperatursupraleitender massiver Materialien

⑤⑦ Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung hochtemperatursupraleitender, schmelztexturierter massiver Materialien prozeßkostengünstig und so zu gestalten, daß sich bildende 211-Ausscheidungen möglichst homogen verteilt sind und eine geringe Korngröße besitzen, und daß eine Rißausbildung weitestgehend vermieden wird.

Erfindungsgemäß wird zu einem Ausgangspulver der Formel $SE_uM_vCu_wO_x$ mit

$SE = Y, Nd, Sm, La, Dy, Er$ oder Gd oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der vorstehenden Elemente, $M = Ba, Sr$ oder Ca oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der vorstehenden Elemente, $u = 0,8$ bis 2, $v = 1$ bis 2, $w = 3$ bis 4 und $x = 1,5u + v + \{0,5...1,5\}w$,

eine arteigene platinhaltige Verbindung der Formel

$SE_kPt_lM_mCu_nO_x$ mit $k = 0$ bis 2, $l = 1$ bis 2, $m = 2$ bis 4, $n = 1$ bis 2 und $x = 1,5k + m + (n + l)z$, mit $(z = 0,5...2)$,

in einem Stoffmengenanteil von 0,2 bis 7 Mol-% zugemischt und daraus werden durch Vermahlen und Verpressen sowie thermisches Behandeln, welches einen tiegelfreien Schmelztexturierungsprozeß einschließt, massive Materialien in Form von beispielsweise Blöcken, Formkörpern, Bändern hergestellt.

Diese können als Supraleiter in der Energie-, Antriebs- und Transporttechnik angewandt werden.

DE 196 23 050 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 050/358

5/24

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochtemperatursupraleitender, schmelztexturierter massiver Materialien, die in Form von Blöcken, Formkörpern, Bändern und ähnlichem beispielsweise in der Energie-, Antriebs- und Transporttechnik Anwendung finden können.

Es ist bereits bekannt, massive hochtemperatursupraleitende Materialien durch eine peritektische Kristallisation

α -Supraleiterphase (Massivmaterial) \leftrightarrow Schmelze + β -Festphase

herzustellen, die für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) als α -Phase an Luft bei 1020°C abläuft. Nicht reagierte β -Festphase $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ (211) bleibt im Fall von YBCO als Einschlus im Gefüge erhalten. Die diesem Prozeß zugrunde liegende Kristallisation verbunden mit einem Temperaturgradienten wird als Schmelztexturierung bezeichnet.

Hierbei wird in der Praxis üblicherweise zunächst pulverförmiges Ausgangsmaterial zu Formkörpern gepreßt. Diese werden in einem Aufschmelzschritt über die peritektische Schmelztemperatur hinaus erwärmt. Dann wird durch einen Halteschritt weit oberhalb dieser Temperatur eine Homogenisierung der Schmelze durchgeführt. Danach wird durch eine schnelle Absenkung auf eine Temperatur kurz oberhalb der peritektischen Schmelztemperatur zur Kristallisation übergeleitet, die mit geringen Abkühlraten in Temperaturbereichen unterhalb der peritektischen Zersetzung stattfindet und zum texturierten Gefüge führt.

Für den Fall, daß das Ausgangspulver nur aus hochtemperatursupraleitendem Material besteht, tritt beim Überschreiten der peritektischen Temperatur in nachteiliger Weise ein hoher Anteil Schmelze aus dem Formkörper aus. Damit verbunden ist eine Verschlechterung oder gar ein Verlust supraleitender Eigenschaften. Außerdem kann die ausgetretene Schmelze mit dem Tiegelmaterial reagieren, was zu einer weiteren Verschlechterung der Supraleitereigenschaften führt.

Zur Vermeidung eines derartigen Schmelzeaustritts ist es bereits bekannt, Ausgangspulver zu verwenden, das Zusätze enthält. So wird beispielsweise für YBCO ein Zusatz von $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ und Y_2O_3 verwendet, der die Reaktionstemperatur erniedrigt und zu einer gewissen Verkleinerung der 211-Einschlüsse führt (G. Krabbes u. a. Physica C 244 (1995) 145–152). Nachteilig hierbei ist jedoch, daß eine inhomogene Korngrößenverteilung der Einschlüsse und Rißbildungen auftreten.

Eine gewisse Verbesserung wird erreicht, indem der Homogenisierungsschritt in einem Platintiegel und bei einer Temperatur von 1200°C ausgeführt, die Schmelze danach auf Raumtemperatur abgeschreckt und dann zu Pulver aufgearbeitet wird. Das so erzeugte Ausgangspulver ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und erfordert infolge des zusätzlichen Verfahrensaufwandes hohe Prozeßkosten bei seiner Herstellung. Außerdem ist nachteilig, daß die daraus hergestellten supraleitenden massiven Materialien noch eine inhomogene Verteilung der 211-Einschlüsse aufweisen. Diese Nachteile werden auch nicht beseitigt, wenn Pt beziehungsweise PtO_2 zugesetzt und die Temperatur auf 1100°C begrenzt wird. Mit anderen artfremden Zusätzen, wie BaTiO_3 , BaCeO_3 und BaSnO_3 (Ch.-J. Kim u. a. J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 831; Ch.-J. Kim, P.J. Mc Ginn, Physica C 222 (1994) 177; W. Gawalek u. a. Cryogenics 33 (1993)

65), werden zwar die Prozeßkosten erniedrigt, können jedoch die inhomogene Verteilung der 211-Einschlüsse und Rißbildungen nicht verhindern. Eine Ursache wird darin gesehen, daß diese Zusätze mit der peritektischen Schmelze reagieren und zur Bildung von gleichgewichtsstörenden Nebenphasen führen. Dadurch wird der Schmelztexturierungsprozeß empfindlich gestört und läßt sich schwer kontrollieren und reproduzieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung hochtemperatursupraleitender, schmelztexturierter massiver Materialien prozeßkostengünstig und so zu gestalten, daß in dem Material sich bildende 211-Ausscheidungen möglichst homogen verteilt sind, diese eine geringe Korngröße besitzen und daß eine Rißausbildung weitestgehend vermieden wird.

Diese Aufgabe wird mit der in den Patentansprüchen angegebenen Erfindung gelöst.

Die Erfindung besteht darin, daß zu einem Ausgangspulver der Formel



mit

SE = Y, Nd, Sm, La, Dy, Er oder Gd oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der vorstehenden Elemente

M = Ba, Sr oder Ca oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der vorstehenden Elemente

u = 0,8 bis 2

v = 1 bis 2

w = 3 bis 4 und

x = $1,5u + v + (0,5 \dots 1,5)w$

eine arteigene platinhaltige Verbindung der Formel



mit k = 0 bis 2

l = 1 bis 2

m = 2 bis 4

n = 1 bis 2 und

x = $1,5k + m + (n + 1)z$, mit (z = 0,5 ... 2)

in einem Stoffmengenanteil von 0,2 bis 7 Mol-% zuge-mischt wird, und daß aus dieser Mischung durch Vermahlen und Verpressen sowie thermisches Behandeln, welches einen tiegelfreien Schmelztexturierungsprozeß einschließt, hochtemperatursupraleitende massive Materialien hergestellt werden.

Gemäß einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung kann als Ausgangspulver $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ oder $\text{Nd}_{1+y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ mit y = 0 bis 0,6 und $\delta = 0$ bis 1 verwendet und als arteigene platinhaltige Verbindung $\text{PtBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$ in einem Stoffmengenanteil von 2 Mol-% zugesetzt werden.

Die arteigene platinhaltige Verbindung wird vorzugsweise durch einen pulvertechnischen Syntheseprozess hergestellt.

Das vorgeschlagene Verfahren führt in vorteilhafter Weise zu formstabilen Hochtemperatursupraleiter-Materialien mit hohen eingefrorenen Remanenzfeldern und kritischen Stromdichten wie sie in der Energie- und Transporttechnik benötigt werden.

Die erfindungsgemäße Zugabe einer platinhaltigen Verbindung zum Ausgangspulver vor dem partiellen Aufschmelzen verändert die dem Schmelztexturierungsprozeß zugrunde liegende peritektische Kristallisation nicht. Die üblichen Prozeßtemperaturen und -parameter, wie Aufheizraten, Haltezeiten und Abkühlraten können beibehalten werden, wobei das Verfahren

jedoch in vorteilhafter Weise unempfindlicher gegenüber Fluktuationen der Prozeßparameter ist.

Der erfindungsgemäße arteigene Zusatz bewirkt eine Steigerung der Viskosität und eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung in ähnlichem Maße wie ein artfremder Zusatz, jedoch wird zusätzlich vorteilhaft die Gleichgewichtseinstellung der Schmelze unterstützt und aufrechterhalten. Reaktionen zur Entstehung von unerwünschten, eigenschaftverschlechternden Nebenphasen treten nicht auf. Dies führt dazu, daß der Schmelztexturierungsprozeß und die Bildung der Supraleiterphase stabiler und reproduzierbarer verläuft. Vorteilhaft ist, daß der Schmelzaustritt und damit die Möglichkeit einer Reaktion mit dem Tiegelmateriale gering bleibt. Dadurch tritt keine nennenswerte Verunreinigung und damit verbundene Degradation der supraleitenden Eigenschaften im schmelztexturierten Material auf.

Die sich bildenden 211-Ausscheidungen zeichnen sich durch eine sehr geringe Korngröße und durch eine homogene Verteilung über das gesamte Probenvolumen aus. Eine Ausbildung von Rissen wird durch die gleichgewichtsnahen Kristallisation stark verringert oder vollständig unterbunden.

Nachstehend ist die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zu einem kommerziell erhältlichen Ausgangspulver der hochtemperatursupraleitenden Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ werden 2 Mol-% einer pulverförmigen arteigenen Verbindung der Zusammensetzung $\text{PtBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$ sowie 24 Mol-% pulverförmiges Y_2O_3 zugemischt. Die vorgenannte arteigene Verbindung wurde zuvor ausgehend von Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO und Pt über einen angepaßten pulvertechnischen Syntheseprozess hergestellt.

Die erhaltene Pulvermischung wird zunächst einem Mahlvorgang unterworfen und dann zu 15 mm langen zylindrischen Formkörpern mit einem Durchmesser von 30 mm oder zu quaderförmigen Formkörpern mit den Abmessungen $27 \times 27 \times 10 \text{ mm}^3$ uniaxial verpreßt. Anschließend werden die Formkörper mit 300 K/h auf 1150°C aufgeheizt, bei dieser Temperatur 20 min gehalten und danach auf 1120°C gesenkt. Abschließend wird in einem Temperaturgradienten von 20 K/cm durch Abkühlen mit 6 K/h schmelztexturiert.

Das Gefüge der so hergestellten hochtemperatursupraleitenden Formkörper besteht aus mehreren Kubikzentimeter großen Kristallen, die eine unterschiedliche Orientierung aufweisen.

Die 211-Ausscheidungen sind sehr fein und homogen verteilt. Der Schmelzverlust ist unbedeutend, trotz der deutlich über der Bildungstemperatur für die peritektischen Schmelze ($\approx 1020^\circ\text{C}$) angewandten Temperaturen.

Nach der abschließend notwendigen Sauerstoffbeladung bei 370°C ist die kritische Stromdichte der Formkörper größer als 10^4 A/cm^2 bei 77 K und 0 T.

Beispiel 2

Aus der im Beispiel 1 beschriebenen Pulvermischung, bestehend aus Ausgangspulver, arteigener Verbindung und Y_2O_3 , werden durch Verpressen zu 15 mm langen zylindrischen Formkörpern mit einem Durchmesser von 30 mm hergestellt, wobei jedem der Formkörper vor

dem Preßvorgang ein Sm-123-Keim zugefügt wird. Die in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gepreßten Formkörpern werden mit 300 K/h auf 1050°C aufgeheizt und mit einer Abkühlrate von $0,5^\circ\text{C/h}$ texturiert. Der Schmelzverlust ist hierbei ebenfalls gering, trotz der geringen Abkühlraten und der damit verbundenen langen Prozeßzeiten.

Das Gefüge der so hergestellten Formkörper besteht aus einem bis zwei Kristallen, welche die Vorzugsrichtung des Sm-123-Keimes aufweisen.

Nach einer abschließenden Sauerstoffbeladung bei 370°C über 72 h in strömender Sauerstoffatmosphäre weisen die so hergestellten hochtemperatursupraleitenden Formkörper ein eingefrorenes Remanenzfeld von 550 mT und eine Levitationskraft von 50 N bei 77 K auf. Die kritische Stromdichte der Formkörper ist größer als 10^4 A/cm^2 bei 77 K und 0 T.

Beispiel 3

Zu einem Ausgangspulver der Zusammensetzung $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ werden 2 Mol-% einer pulverförmigen arteigenen Verbindung der Zusammensetzung $\text{PtBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_9$ sowie 40 Mol-% pulverförmiges Nd_2BaO_4 zugemischt. Die vorgenannte arteigenen Verbindung wurde zuvor ausgehend von Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO und Pt über einen angepaßten pulvertechnischen Syntheseprozess hergestellt.

Nach der Durchführung eines Mahlvorganges wird die Pulvermischung zu 6 mm langen zylindrischen Formkörpern mit einem Durchmesser von 14 mm uniaxial verpreßt. Anschließend werden die Formkörper in einer Stickstoff-/Sauerstoffatmosphäre mit nur 1 Vol-% O_2 schmelztexturiert. Dazu werden die Formkörper auf 1100°C aufgeheizt und von 1040°C beginnend in einem Temperaturgradienten von 2 K/cm durch Abkühlen mit 1 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei der Schmelztexturierung tritt kein nennenswerter Schmelzverlust auf.

Die auf diese Weise hergestellten hochtemperatursupraleitenden Formkörper besitzen ein Gefüge, das durch mehrere Kristalle gekennzeichnet ist und sehr kleine, homogen verteilte Nd-422-Einschlüsse in einer Größe von $< 5 \mu\text{m}$ aufweist.

Die kritischen Stromdichten der Formkörper betragen nach der abschließenden Sauerstoffbeladung $> 10^4 \text{ A/cm}^2$ bei 77 K und 0 T.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochtemperatursupraleitender, schmelztexturierter massiver Materialien, bei dem ein supraleitendes Ausgangspulver verwendet wird, welches Zusätze enthält, dadurch gekennzeichnet, daß zu einem Ausgangspulver der Formel



mit
SE = Y, Nd, Sm, La, Dy, Er oder Gd oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der vorstehenden Elemente

M = Ba, Sr oder Ca oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der vorstehenden Elemente

u = 0,8 bis 2

v = 1 bis 2

w = 3 bis 4

und

$$x = 1,5 u + v + (0,5 \dots 1,5)w$$

eine arteigene platinhaltige Verbindung der Formel

5



mit

$$k = 0 \text{ bis } 2$$

10

$$l = 1 \text{ bis } 2$$

$$m = 2 \text{ bis } 4$$

$$n = 1 \text{ bis } 2$$

und

$$x = 1,5 k + m + (n + l)z, \text{ mit } (z = 0,5 \dots 2)$$

15

in einem Stoffmengenanteil von 0,2 bis 7 Mol-% zugemischt wird, und daß aus dieser Mischung durch Vermahlen und Verpressen sowie thermisches Behandeln, welches einen tiegelfreien Schmelztexturierungsprozeß einschließt, hochtemperatursupraleitende massive Materialien hergestellt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangspulver $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ oder $Nd_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ mit $y = 0$ bis 0,6 und $\delta = 0$ bis 1 verwendet und als arteigene platinhaltige Verbindung $PtBa_4Cu_2O_9$ in einem Stoffmengenanteil von 2 Mol-% zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die arteigene platinhaltige Verbindung durch einen pulvertechnischen Syntheseprozess hergestellt wird.

35

40

45

50

55

60

65